

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54011095
PUBLICATION DATE : 26-01-79

APPLICATION DATE : 27-06-77
APPLICATION NUMBER : 52076961

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : YAMASHITA TOSHIO;

INT.CL. : C01B 1/00 C01B 1/35 C22C 23/00

TITLE : HYDROGEN OCCLUDING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an inexpensive hydrogen occluding material consisting of a ternary Ca-Mg-Ni alloy of a specified compsn. and having a larger hydrogen occluding and releasing capacity per unit wt., a high hydrogen dissociation equilibrium press. and a flattened plateau range, which releases hydrogen even at a low heating temp.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

ROBIC RECEIVED
PATENTS

30 JUL 2003

RECEIVED

日本国特許庁
公開特許公報

特許出願公開
昭54-11095

50Int. Cl.² 識別記号 52日本分類 庁内整理番号 43公開 昭和54年(1979)1月26日
C 01 B 1/00 14 C 0 7059-4G
C 01 B 1/35 14 C 3 7059-4G
C 22 C 23/00 10 C 16 6411-4K 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

水素吸蔵材

特 願 昭52-76961
出 願 昭52(1977)6月27日
発 明 者 蒲生孝治
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
同 森脇良夫

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
発 明 者 山下敏夫
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地
代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵材

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に式 $Ca_{1-x}Mg_xNi_y$ で示され、 $x=0 \sim 0.27$, $y=2.8 \sim 5.2$ (ただし x は 0 を含まない) である合金よりなることを特徴とする水素吸蔵材。

(2) 実質的に $x=0.1$, $y=4.5 \sim 4.6$ である特許請求の範囲第 1 項記載の水素吸蔵材。

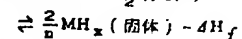
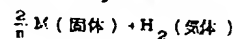
3. 発明の詳細な説明

本発明は、カルシウム Ca、マグネシウム Mg、ニッケル Ni の 3 元系合金からなり、水素を大量に吸蔵し、しかも圧力、温度あるいは電気化学的条件等を変化させれば吸蔵した水素を可逆的に放出しうる実用的な水素吸蔵材に関する。

従来より、ある種の金属、例えば周期律表の III-V 族の遷移金属は水素と金属性の化合物を形成することが知られている。これらの金属水素化合物は、例えば LaH_3 , TiH_2 , VH_2 のように示され、金

属原子 1 個当たり最大 3 個の水素原子を固体の金属中に結合させる。そして、これら単体金属材料は、それぞれ固有の温度および圧力の水素雰囲気下で水素を吸蔵して、これを高密度で保有し得、さらに温度または圧力条件あるいはそれらの両方の条件を変化させることによって吸収水素を可逆的に放出させ得るという性質を有している。従って金属水素化合物を形成する金属は水素を貯蔵および保持する材料として使用することができる。

また、これら金属水素化合物の生成反応は次のような $-dH_f$ の発熱を伴う固体-気体反応である。



水素と金属性の化合物を形成する材料は、単体金属ばかりでなく、いくつかの単体金属からなる合金の合金もまた水素化合物を形成する。このような金属または合金の水素化反応の特性を利用して、金属水素化合物を水素の貯蔵手段としてだけでなく、蓄熱媒体としても利用することができる。まず貯蔵から熱を金属水素化合物に供給して金属と

水素に分離し、放出された水素ガスを分離することにより、 $-4H_f$ の熱分を蓄える。この熱を取り出すときは、水素ガスを金属または合金に導入し、水素化反応を行わねばよい。

本発明は、従来の RNi_5, RCo_5 (R: 希土類元素) や $TiFe$ などのTi合金などの水素吸蔵材に比べ、水素の吸収および放出の操作条件、例えば温度、圧力、前処理などを著しく緩和し、かつ単位重量当たりの水素吸蔵量、放出量が大きく、解離圧力-組成等温線のプラトー域の平坦性など、実用上必要な諸特性が優れ、しかも低価格な水素吸蔵材および寄熱材を提供するものである。

また、本発明の吸蔵材は、先に本発明者らが提案したCa-Ni系合金の水素化物諸特性のうち、特に水素解離平衡圧の上昇、プラトー域の平坦化と拡大化、水素放出時の加熱温度の低下等の特性向上を計ったものである。

本発明による水素吸蔵材は、先に提案したCa-Ni 2元系合金のCaの一部を、より軽量で安価なMgで置換することにより形成されるもので、

度99.9%の粒状Niを一括に、アルミナるつぽに入れ、アルゴン雰囲気中で高周波溶解する。出来た合金を例えばアルゴン雰囲気中で、1000℃の温度で10時間加熱し、アニーリングを行う。このようにして出来た均質な合金塊上に水素ガスが導入されると、前記の如く、迅速に水素が吸収され、例えば常圧で $Ca_{0.91}Mg_{0.09}Ni_{4.86}-H_{5.84}$ のような水素化物を生じる。これらの水素化された合金は粒径数μ以下の微粉末となる。

次表に、本発明の水素吸蔵材の一例と吸蔵水素量を示す。表より多量の水素を吸蔵すること、およびx, yが増大する程、プラトー圧(水素解離平衡圧が水素化物組成に対して、ほぼ一定の領域の圧力)も増大し、吸蔵水素量は逆に減少するとがわかる。

(以下 余 白)

特開昭54-11095(2)

その原子比Ca/Mg/Niが $(1-x)/x/y$ である一般式 $Ca_{1-x}Mg_xNi_y$ で示される。ここで、 $x=0\sim0.27, y=3.8\sim5.2$ である。ただし、xは0を含まない。

Ca-Ni 2元系合金水素化物は、吸蔵水素量が大きく、水素化も常圧で可能で、その速度も大きい等、水素吸蔵材として優れたものであるが、水素解離平衡圧力が常圧で約0.2~0.6気圧と低いため、常圧での放出水素量が少なく、吸蔵した水素を大気に放出するためには、金属水素化物を約60℃以上に加熱しなければならない。この欠点を改善するため、Ca-Ni 2元系合金のうちCaの一部をMgで置換した。このことにより解離平衡圧が約2倍以上上昇した。また、Caを、より軽量で安価なMgで置換することにより、単位重量当たりの吸蔵水素量が増大し、合金全体の価格が低くなった。

CaとMgは、ほぼ全域で相互溶解する。本発明の水素吸蔵材の製造は、例えば市販の純度99%の粒状Caと、純度99.9%の塊状Mgおよび純

水素化物組成	吸蔵水素量		プラトー圧力 (気圧)
	合金1モル当たりの 水素原子数	合金1g当たりの 水素量(cc, 20℃)	
CaNi _{4.55}	5.9	231	0.36
	5.1	197	2.4
	4.9	188	6.2
	5.8	215	0.8
	5.2	189	2.2
	4.7	171	9.0
	4.6	169	1.5
	4.2	155	3.2
	3.2	127	2.6
	5.8	238	0.62
	5.3	192	0.93
	4.4	155	1.2

Caの一部をMgで置換した $Ca_{1-x}Mg_xNi_y$ の水素化特性は、等しい温度条件でMg量xが大きくなる程、水素解離圧力は上昇する。しかし反面xが増大する程、水素吸蔵量は減少し、水素化も比較的困難となってくる。

第1図に $Ca_{1-x}Mg_xNi_{4.65}$ のx値に対する常温での吸蔵水素量(cc/g)および50℃でのプラトー圧力(気圧)を示す。図からもわかるように、Mg量xが0.27以上になると、水素吸蔵量が実用的使用に達しない150 cc/g以下となり、また製造した合金の均質性も悪くなる。一方、50℃でのプラトー圧力が1.5気圧以下では、水素放出時に高圧加熱を必要とするので、放出時の操作条件が厳しくなると共に人間熱貯蔵には適さなくなるが、図より明らかなようにxが零より大きければこのような問題もない。従って $x=0\sim0.27$ (ただし、0を含め)が最適である。

またyについても、Ni量(y値)が増大する程、解離平衡圧力は上昇し、そのため水素放出時の加熱温度が低くてよいが、x値の場合と同様に

ができ、あるいはまた逆のプロセスが可能である。従って、プラトー域が長いもの程、実用的に優れている。また、プラトー圧が1気圧を示す時の温度が低い程、水素放出時の加熱熱量が少なくて済む。本発明の吸蔵材はCa-Ni二元系合金に比べ、プラトー圧が1気圧を示す時の温度が約30℃低いので、有利である。

本発明のCa-Mg-Ni系合金は、水素解離平衡圧が1気圧を示す温度は30～60℃であるから、熱源として安価で、クリーン、無尽蔵の太陽エネルギーを使用することができる。すなわち、本発明は太陽熱貯蔵媒体として非常に優れたものである。

なお、本発明のCa-Mg-Ni系合金の水素化物生成熱 $-4H_2$ は、約6 Kcal/mol H_2 である。

また、本発明のCa系合金は、その解離平衡圧-水素化物組成等温度特性(プラトー圧と温度)および材料の化学的性質(電解液との反応性等)から燃料電池および蓄電池の電極材として電気化学的に利用するのに適している。

特開昭54-11095(3)

吸蔵水素量が減少する。この関係を $Ca_{0.91}Mg_{0.09}Ni_y$ について第2図に示す。図より、実用性の点で、常温で1g当たりの吸蔵水素量は150 cc以上必要であるから、yの値は5.2以下でなければならない。一方 $y=3.8$ 以上でなければ、50℃でのプラトー圧は1.5気圧以下になり、水素放出時の加熱温度を高めなければならない。またCaのMg置換による解離圧の上昇効果も薄れる。従って、 $y=3.8\sim5.2$ でなければならない。

上記水素貯蔵材の各々に対し、水素解離平衡圧力の対数を縦軸にとり水素化物組成(水素原子数/合金1モル)を横軸にとったグラフに等温線を引くことが出来る。一例として $Ca_{0.91}Mg_{0.09}Ni_{4.65}-H_x$ について上記の等温線を第3図に示す。

各等温線は、各合金固有の温度範囲で、所定圧力がほぼ水平な、いわゆるプラトー域を示す。かかるプラトー圧付近において、上記物質は僅かな圧力変化で比較的多量の水素ガスを吸収すること

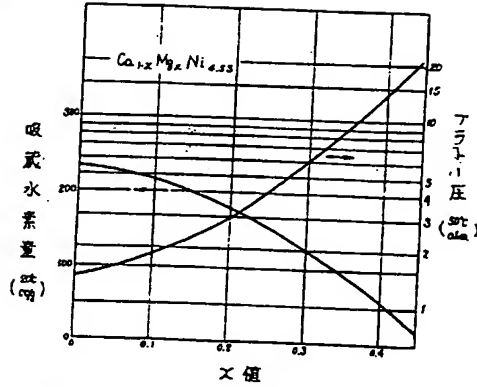
さらに本発明の合金は、常温では酸化物層あるいは電化物層を形成することは少なく、しかも水素ガス中の不純物の影響も殆んど受けることなく、速やかに、かつ容易に水素を吸収し、高い純度の水素を放出することが可能であるため、水素の純化を行うこともできる。

4. 図面の簡単な説明

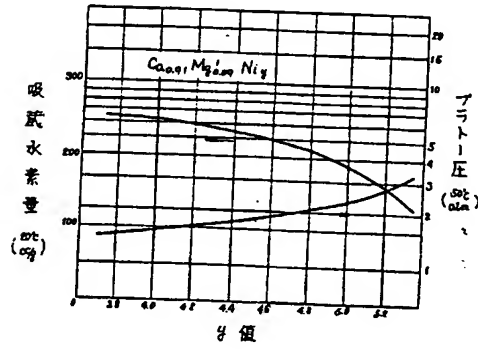
第1図は $Ca_{1-x}Mg_xNi_{4.65}$ のx値に対する常温での吸蔵水素量および50℃でのプラトー圧の関係を示す図、第2図は同じく $Ca_{0.91}Mg_{0.09}Ni_y$ のy値に対する常温での吸蔵水素量および50℃でのプラトー圧の関係を示す図、第3図は $Ca_{0.91}Mg_{0.09}Ni_{4.65}$ の水素化物の水素解離平衡圧と水素化物組成との関係を示す等温線図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図

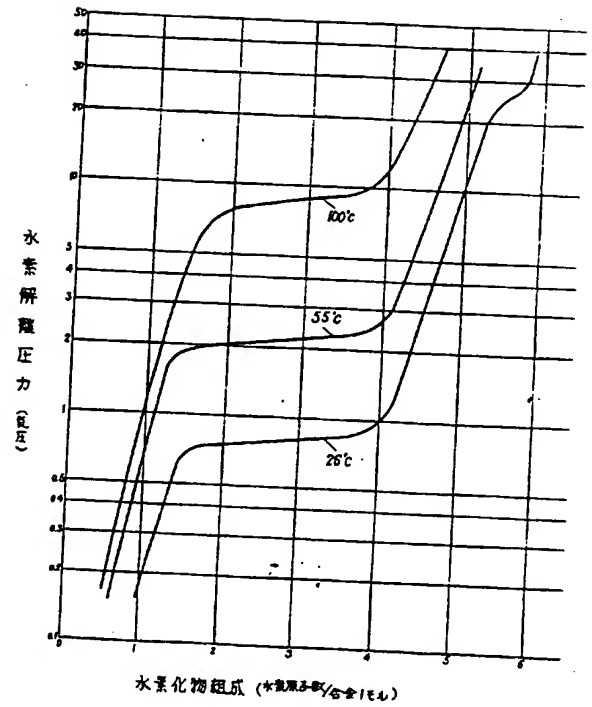


第 2 図



第 3 図

特開昭54-11095(4)



ROBIC RECYCLED PAPER
30 JUL. 2003
RECU - RECYCLED

BEST AVAILABLE COPY